

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 5, с. 850–856

УДК 541.64:547.246

### МОНОСЛОЙ ЛЕНГМЮРА ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА, СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА И ИХ СМЕСЕЙ<sup>1</sup>

© 2005 г. О. Г. Захарова, М. А. Сысольцева,  
С. Д. Зайцев, А. А. Туршатов, Ю. Д. Семчиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 21.04.2004 г.

Принята в печать 08.12.2004 г.

Получены изотермы сжатия на границе раздела вода–воздух мономолекулярных пленок поли-4-винилпиридины ( $M = (1–27) \times 10^4$ ), сверхразветвленного перфторированного полифениленгера-мана ( $M = 1.4 \times 10^4$ ), их смесей, а также продукта радикальной полимеризации 4-винилпиридина в присутствии перфторированного полифениленгера-мана. Показано, что уменьшение pH подложки не влияет на характеристики изотерм сжатия перфторированного полифениленгера-мана, но приводит к деградации адсорбционного слоя поли-4-винилпиридина. В случае смеси полимеров и особенно продукта полимеризации увеличение кислотности подложки способствует повышению устойчивости мономолекулярных пленок. Сделан вывод о том, что поверхностно-активные свойства смеси связанны с наличием амфи菲尔ных ассоциатов, возникающих в результате гидрофобного взаимодействия неионизированных звеньев, а в случае продукта полимеризации – с образованием амфи菲尔ного линейно-дендритного блок-сополимера в результате реакции передачи цепи на сверхразветвленный полимер.

Интенсивное развитие химии сверхразветвленных полимеров и дендримеров привело к появлению нового типа блок-сополимеров – линейно-дендритных, сочетающих в себе блоки линейных и сверхразветвленных полимеров [1]. Особый интерес среди них представляют амфи菲尔ные сополимеры благодаря своим необычным коллоидно-химическим свойствам [2]. Общими методами получения линейно-дендритных сополимеров является сочетание блоков, например реакцией Вильямсона [3], и выращивание одного из блоков (обычно линейного) цепной полимеризацией, в том числе контролируемой или “живой” [4]. В обо-

их случаях реакционная группа (инициатор) находится в фокальной точке дендрона [5]. Во всех работах по крайней мере один из блоков получали путем многостадийного синтеза.

Ранее нами разработан простой одностадийный синтез сверхразветвленного перфторированного полифениленгера-мана (ПФГ) – полимера с ярко выраженным гидрофобными свойствами. Целью настоящей работы явилось получение амфи菲尔ного блок-сополимера ПФГ с 4-винилпиридином (ВП) в одну стадию реакцией передачи цепи на сверхразветвленный полимер и изучение поверхностно-активных свойств гибридного продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ВП сушили  $\text{CaH}_2$  и перегоняли при пониженном давлении ( $T_{\text{кпп}} = 55^\circ\text{C}/1.0 \text{ кПа}$ ). Ис-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (коды проектов Е02-5.0-208, А03-2.11-504, А04-2.11-901) и Научной школы (грант НШ-58.2003.03).

E-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru (Семчиков Юрий Денисович).

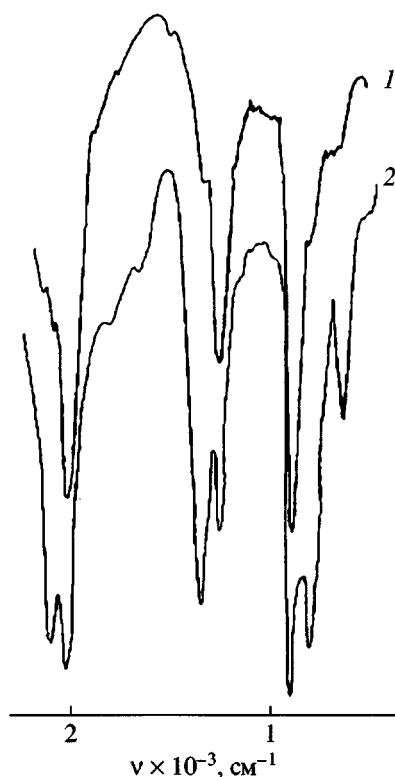


Рис. 1. ИК-спектры ПВП (1) и продукта полимеризации ВП в присутствии ПФГ (2).

пользуемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии со стандартными методиками препартивной органической химии [6]. Исходный ПФГ получали по методике [7]. Методом скоростной седиментации определили, что полимер содержал смеси фракций с  $M = 7.2 \times 10^3$  (64%) и  $2.2 \times 10^4$  (36%); это соответствует второй и третьей генерациям [8]. Полимеризацию мономера ВП в присутствии 10 мас. % ПФГ проводили в ТГФ в ампулах-дилатометрах при 60°C (объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 6). Полимеризация протекала гетерогенно. Конверсия ВП в поли-4-винилпиридине (ПВП) составляла 28% (гравиметрия). Свободный ПФГ отделяли экстракцией в аппарате Сокслета тетрагидрофuranом. Относительное содержание ПФГ в гибридном продукте определяли методом ИК-спектроскопии; оно оказалось равным 10 мас. %. Термоокислительную деструкцию полимеров и механической смеси ПВП-ПФГ (10 мас. % ПФГ) изучали методом термогравиметрии в изотермическом режиме при 270°C. Изотермы поверхностного давления для ПВП и блок-сополимера на его основе получали на приборе ЦИДНП, прин-

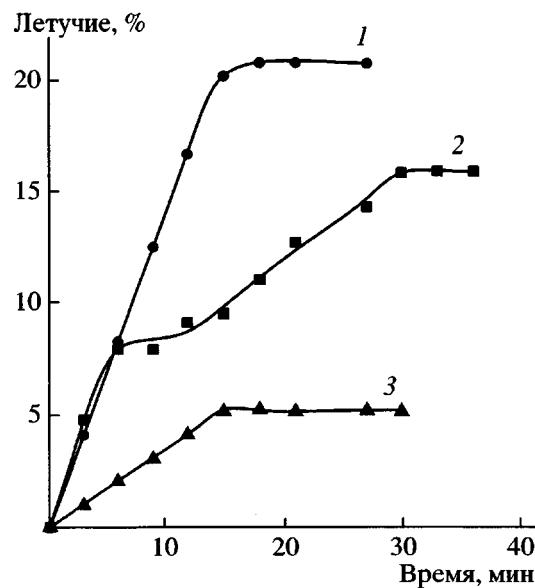


Рис. 2. Выделение летучих продуктов в процессе термоокислительной деструкции ПВП (1), продукта полимеризации ВП в присутствии ПФГ (2) и механической смеси 10 мас. % ПФГ + 90 мас. % ПВП.  $T = 270^\circ\text{C}$ .

цип действия и детали устройства которого изложены в работе [9]. Поверхностное давление измеряли методом пластиинки Вильгельми в дискретном режиме. Перед каждым измерением площадь оставалась постоянной в течение 10–15 мин до установления равновесного значения поверхностного давления. За время эксперимента (~1.5 ч) доступная для монослоя площадь ванны изменялась от 430 до 3 см<sup>2</sup>. В качестве подложки использовали бидистиллированную воду и соляную кислоту с концентрацией  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/л. Температура опыта составляла 20°C. Растворы полимеров в хлороформе наносили на поверхность микрощипцом на 10 мкл. До начала измерения поверхность с нанесенным полимером выдерживали в течение 15 мин для удаления растворителя.

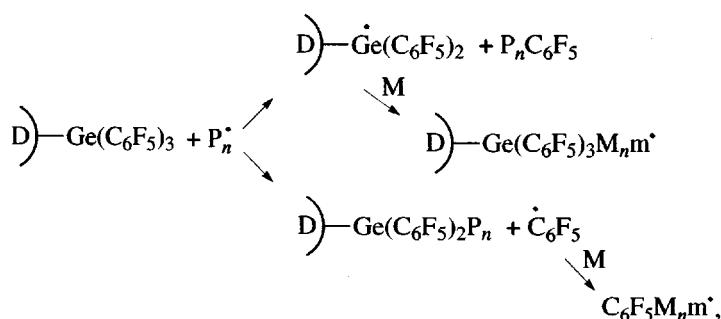
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие полос поглощения (960, 1220 и 2075 см<sup>-1</sup>), характерных для группы  $\text{C}_6\text{F}_5$  в ИК-спектре продукта полимеризации ВП в присутствии ПФГ, указывает на образование гибридных макромолекул, содержащих линейные и сверхразветвленные блоки (рис. 1). Об этом также свидетельствуют сравнительные данные термического распада на воздухе ПВП, продукта полимеризации и смеси ПВП-ПФГ. Поскольку ПФГ –

термостабильный полимер (температура начала разложения 400°C), летучими во всех случаях являются продукты распада ПВП. Из рис. 2 видно, что введение 10 мас. % ПФГ в ПВП существенно уменьшает количество летучих продуктов. Такой эффект связан с ингибицией ПФГ термоокислительного распада полимеров [10]. С другой стороны, присутствие 10 мас. % ПФГ в составе продукта полимеризации приводит к заметному увеличению количества летучих по сравнению с механической смесью, содержащей такое же количество ПФГ. Данный факт может быть объяснен инициированием деполимеризации в резуль-

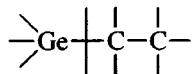
тате разрыва граничной связи C–Ge, возникающей при передачи цепи на ПФГ и соединяющей линейные и разветвленные блоки, так как энергия связи C–Ge в соединениях, связывающих атом германия с алифатическими радикалами, равна 243 кДж/моль, что гораздо меньше по сравнению с энергией связи C–C в алканах (348 кДж/моль).

Мы предполагаем, что эта реакция происходит путем отрыва группы  $C_6F_5$  (ввиду прочности связи C–F в перфторированном ароматическом кольце) от ПФГ радикалами роста:



где D — сверхразветвленная дендритоподобная макромолекула ПФГ,  $P_n^{\cdot}$  — радикал роста, содержащий  $n$  звеньев мономера.

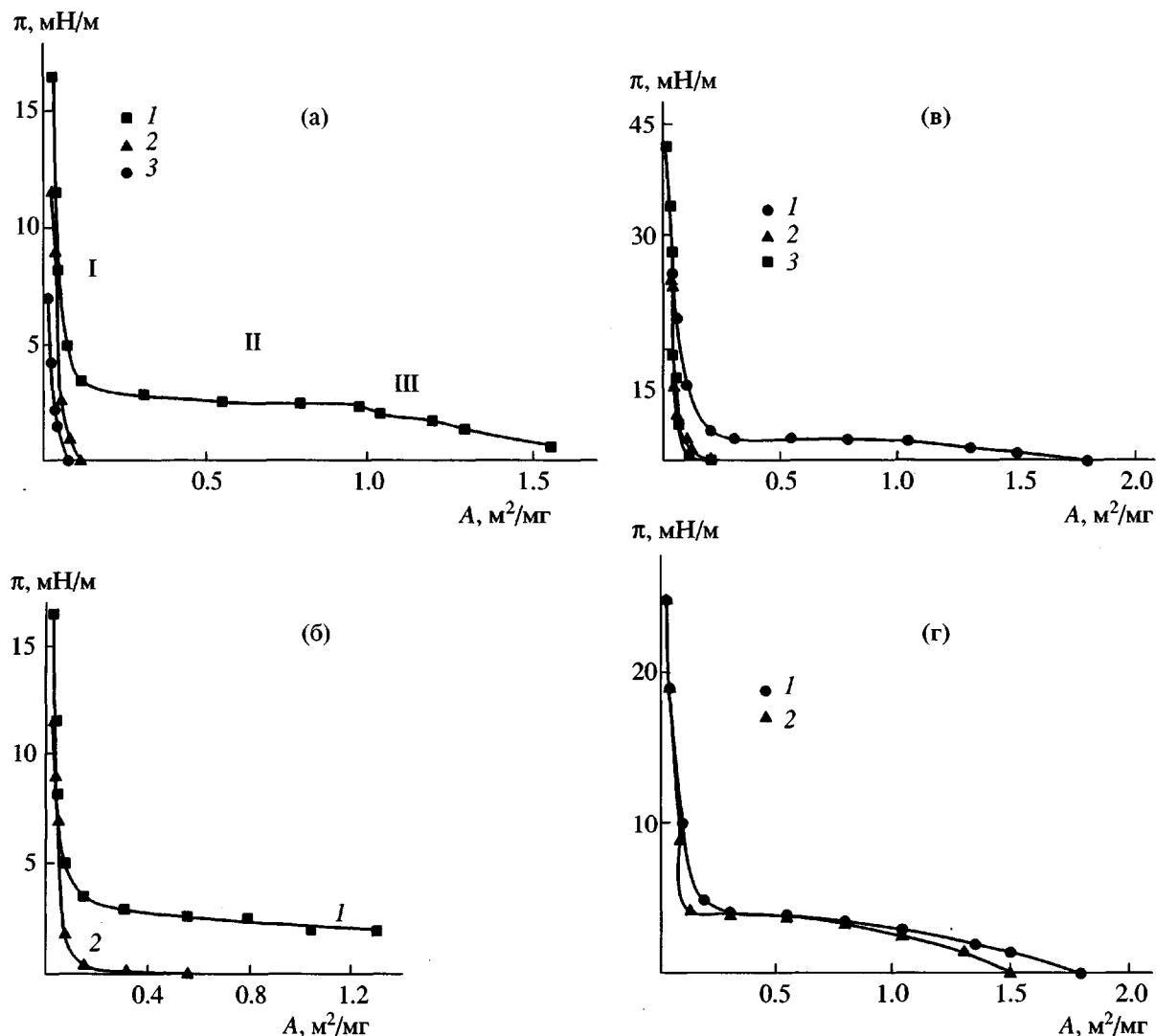
Образовавшийся макрорадикал ПФГ инициирует полимеризацию ВП, что приводит к образованию линейно-дендритного блок-сополимера со слабой связью



Из приведенной выше реакции следует, что наряду с блок-сополимером в результате передачи цепи на ПФГ образуется некоторое количество ПВП. Оно может быть оценено, исходя из следующих соображений. Для выделенного продукта полимеризации определяли характеристическую вязкость  $[\eta] = 0.11$  дL/g (метилэтилкетон : изопропиловый спирт = 86 : 14 по объему). Средняя молекулярная масса, рассчитанная из этой величины с использованием применяемых для ПВП кон-

стант в уравнении Марка–Куна–Хаувинка, оказалась равной  $2 \times 10^4$ . Последняя отражает средневязкостную ММ линейного блока гибридного продукта и ПВП, образовавшегося параллельно. Это следует из того, что значение характеристической вязкости линейно-дендритных блок-сополимеров определяет линейный блок [11]. Сопоставление данных по брутто-составу продукта полимеризации ВП в присутствии ПФГ и ММ линейного и разветвленного блоков, приводит к выводу, что этот продукт состоит из двух компонентов — 37 мас. % блок-сополимера с  $M = 1.2 \times 10^4$  и  $2 \times 10^4$  для блоков ПФГ и ПВП, а также 63 мас. % гомополимера ПВП.

На рис. 3 приведены изотермы поверхностного сжатия ПВП на водных подложках с различными значениями pH. На изотерме, полученной при pH 7 можно выделить три характерные области, природа которых может быть понята на основе принятой аналогии макромолекулярного слоя макромолекул с двумерным раствором полимеров. Известно, что наиболее существенным



**Рис. 3.** Зависимость поверхностного давления  $\pi$  от удельной площади  $A$  поли-4-винилпиридина (а, б) и продукта полимеризации ВП в присутствии ПФГ (в, г). а, в – изотермы сжатия: 1 – вода, 2, 3 –  $\text{HCl}$ ;  $[\text{HCl}] = 10^{-3}$  (2) и  $10^{-2}$  моль/л (3); б, г: 1 – изотерма сжатия, 2 – изотерма декомпрессии (вода). Пояснения в тексте.

критерием образования истинного монослоя является наличие контакта с границей раздела каждого мономерного звена макромолекулы. При такой ситуации предельная поверхность плотного мономолекулярного слоя  $A_0$  для полимеров винилового ряда обычно составляет величину порядка  $1.0 \text{ м}^2/\text{мг}$  [12]. На кривой указанному интервалу соответствует излом на протяженной области малых поверхностных давлений, наблюдаемый при  $A = A_0 = 1.0 \text{ м}^2/\text{мг}$ . Из этого следует, что излом отвечает достижению предельной концентрации сегментов в монослое. Тогда в области III при  $A > A_0$  имеет место взаимопроникновение двумерных клубков, приводящее к увеличению поверх-

ностной концентрации сегментов; в области II при  $A < A_0$  происходит уплотнение монослоя путем образования петель, погруженных в воду или выдавленных в воздух, а также вследствие оптимальной ориентации заместителей [12]. Резкое увеличение давления при  $A \approx 0.15 \text{ м}^2/\text{мг}$ , по-видимому, в основном связано с разрушением монослоя и образованием объемных агрегатов (наночастиц) макромолекул.

При использовании кислых подложек происходит деградация монослоя, о чем можно судить по малым значениям удельной площади и поверхностного давления. Этот результат, безусловно,

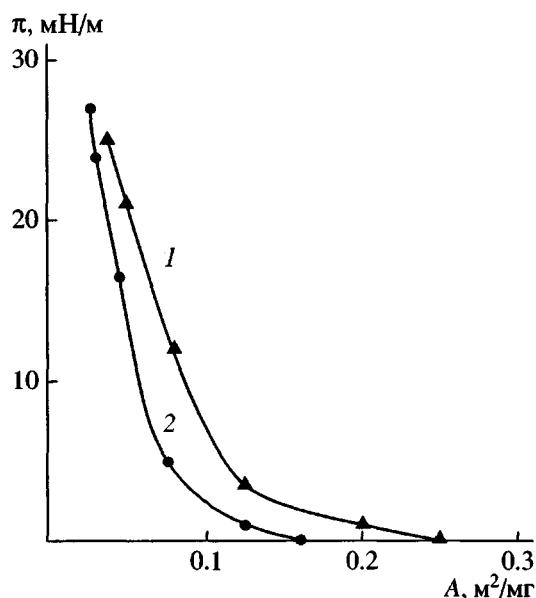
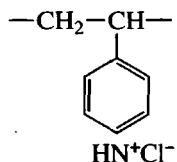


Рис. 4. Зависимость поверхностного давления  $\pi$  от удельной площади  $A$  перфторированного полифениленгермана: 1 – вода, 2 –  $\text{HCl}$  ( $10^{-2}$  моль/л).

связан с изменением гидрофильно-липофильного баланса частично ионизованных макромолекул ПВП. Усиление гидрофильной составляющей вследствие возникновения звеньев



приводит к крайней неустойчивости поверхностного слоя и погружению значительной части макромолекул в водную фазу. На рис. 4 приведены изотермы поверхностного сжатия ПФГ. Регулярно разветвленную макромолекулу ПФГ можно рассматривать как жесткую сферу. Предполагается, что  $A_0$  в данном случае соответствует плотному мономолекулярному слою сфер. Из рис. 4 следует, что введение  $\text{HCl}$  в водную подложку практически не влияет на величину предельного давления  $\pi_{\max} = 25\text{--}26 \text{ мН/м}$ .

На рис. 3в представлены изотермы поверхностного сжатия продукта полимеризации, т.е. смеси ПВП и блок-сополимера. При использовании водной подложки областей II и III практически не отличаются от соответствующих областей изотермы сжатия ПВП. Для области I характерно большее значение  $\pi_{\max}$  (24 и 16 мН/м). На кислой

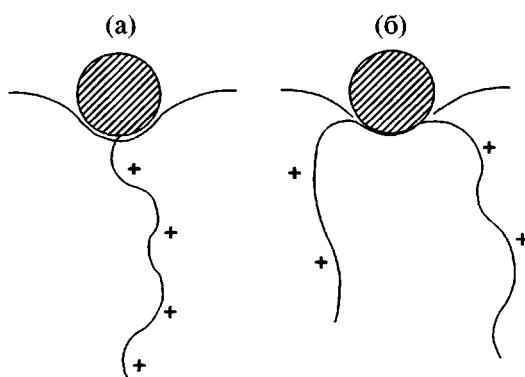


Рис. 5. Схема контактов между гидрофобным и гидрофильным фрагментами: а – химическая связь в блок-сополимере, б – гидрофобное взаимодействие в смеси. Пояснения в тексте.

подложке мономолекулярный слой, отвечающий областям II и III, полностью деградирует, что связано с погружением ионизированных блоков ПВП в водную фазу. Для области I характерно существенное возрастание поверхностного давления при  $[\text{HCl}] = 10^{-2}$  моль/л, когда достигается максимальная степень ионизации звеньев ПВП. В данном случае величина  $A_0$  близка к той, что наблюдается для ПФГ, поскольку на поверхности остаются лишь плотно упакованные гидрофобные сферы этого полимера.

Для ПВП и продукта полимеризации ВП в присутствии ПФГ были проведены циклы сжатия–расширения (декомпрессии). Оказалось, что в первом случае сжатие мономолекулярного слоя приобретает необратимый характер (рис. 3б), тогда как сжатие продукта полимеризации ВП и ПФГ, по-видимому, является обратимым равновесным процессом, во всяком случае, близким к нему (рис. 3г). Ранее показано [12], что процесс поверхностного сжатия приобретает необратимый характер после образования плотного мономолекулярного полимерного и сополимерного слоев. Это обстоятельство, связанное с образованием наночастиц (“зародышей”) полимерной фазы объясняет гистерезисный характер изотерм сжатие–расширение ПВП в области малых удельных площадей поверхностного слоя. В случае сжатия поверхностного слоя продукта полимеризации практическое отсутствие гистерезиса цикла сжатие–расширение, вероятно, связано с тем, что наночастицы продукта полимеризации включающие блоки ПФГ, легко деградируют по сравнению с наночастицами ПВП.

Для сравнения были получены изотермы поверхностного сжатия механических смесей, содержащих ПФГ и ПВП. Оказалось, что на кислой подложке при  $[HCl] = 10^{-2}$  моль/л величина предельных поверхностных давлений  $\pi_{max}$  смесей, содержащих 10, 20 и 30 мас. % ПФГ, составляет 23, 35 и 14 мН/м при  $A_0 = 0.06\text{--}0.08 \text{ м}^2/\text{мг}$ . Поскольку  $\pi_{max}$  ПВП и ПФГ в тех же условиях равны 4 и 25 мН/м, можно сделать вывод, о том, что смесь 20 мас. % ПФГ–80 мас. % ПВП ведет себя как ПАВ. Мы полагаем, что в смеси контакт между гидрофобным и гидрофильным компонентами осуществляется за счет гидрофобного взаимодействия между неионизированными звеньями цепи ПВП и сферами ПФГ (рис. 5). Естественно, что подобные контакты не могут быть столь же прочными, как химическая связь в блок-сополимере. В связи с этим предельное поверхностное давление продукта полимеризации, содержащего блок-сополимер, больше по сравнению с аналогичной по составу механической смесью 10 мас. % ПФГ + 90 мас. % ПВП (43 и 24 мН/м), и лишь при повышении содержания ПФГ в смеси до 20 мас. % поверхностное давление приближается к величине, характерной для блок-сополимера. По-видимому, смесь такого состава обладает оптимальным гидрофильно-липофильным балансом, поскольку увеличение содержания ПФГ до 30 мас. % вызывает уменьшение поверхностного давления.

Представлялось интересным сравнить влияние ионизированных звеньев на свойства мономолекулярных слоев статистических и блок-сополимеров. В работе [13] сообщалось, что при ионизации сополимеров стирол–метакриловая кислота начиная с  $pH > 10$  появляется обширная область низких поверхностных давлений (аналогичных областям II и III на рис. 3) и увеличивается поверхностное давление (15–30 мН/м), вызванное электростатическим отталкиванием звеньев. Последний эффект имеет место и для рассматриваемого продукта полимеризации, содержащего блок-сополимер, однако он гораздо сильнее по абсолютной величине. Различие заключается в том, что ионизация звеньев способствует возникновению обширной области низких давлений в случае статистического сополимера и исчезновению этой области в случае блок-сополимера. Указанное различие обусловлено отсутствием возможности

самоорганизации гидрофобных звеньев в статистических сополимерах, тогда как в блок-сополимерах данный процесс приводит к оккупации всей поверхности гидрофобными блоками и вытеснению гидрофильных ионизированных блоков в водную фазу. Можно предположить, что они ориентированы преимущественно нормально к поверхности, образуя подобие щетки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
2. Hawker C.J., Wooley K.L., Frechet J.M.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. V. 1. № 12. P. 1287.
3. Emrick T., Hayes W., Frechet J.M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 20. P. 3748.
4. Gitsov I., Wooley K.L., Hawker C.J., Ivanova P.T., Frechet J.M.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 21. P. 5621.
5. Leduc M.R., Hawker C.J., Dao J., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11111.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Руддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 431.
7. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорганич. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
8. Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Кирьянов К.В., Захарова О.Г., Бочкарев М.Н., Павлов Г.М. // Тез. докл. III Всерос. Каргинской конф. "Полимеры-2004". М., 2004. С. 215.
9. Абраменко Ю.М., Абрамзон А.А., Бенинг Г.П., Лещенко М.Я. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 122.
10. Серенкова И.А., Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 99.
11. Chapman T.M., Hillyer G.L., Mahan E.J., Shaffer K.A. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 24. P. 11195.
12. Туршатов А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород.: Нижегородский гос. ун-т, 2001.
13. Туршатов А.А., Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1238.

## Langmuir Monolayers of Poly(4-vinylpyridine), a Hyperbranched Perfluorinated Poly(phenylenegermane), and Their Mixtures

O. G. Zakharova, M. A. Sysol'tseva, S. D. Zaitsev, A. A. Turshatov, and Yu. D. Semchikov

*Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

**Abstract**—Surface pressure isotherms at the water–air interface were measured for monomolecular films of poly(4-vinylpyridine) ( $M = (1–27) \times 10^4$ ), the hyperbranched perfluorinated poly(phenylenegermane) ( $M = 1.4 \times 10^4$ ), and their mixtures, as well as of the product of the free-radical polymerization of 4-vinylpyridine obtained in the presence of the perfluorinated poly(phenylenegermane). It was shown that a decrease in the pH of a substrate has no effect on the characteristics of surface pressure isotherms of the perfluorinated poly(phenylenegermane) but brings about degradation of the adsorption layer of poly(4-vinylpyridine). In the case of the polymer mixture and, especially of the polymerization product, a rise in the acidity of the substrate promotes an increase in the stability of monomolecular films. It was inferred that the surfactant properties of the mixture are associated with the presence of amphiphilic associates that appear owing to hydrophobic interactions between unionized units; in the case of the polymerization product, the surfactant behavior is attributed to the formation of an amphiphilic linear-dendritic block copolymer via chain transfer to the hyperbranched polymer.